



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101511335 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 200780032169. 3

(22) 申请日 2007. 08. 14

(30) 优先权数据

0617024. 5 2006. 08. 30 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 02. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/058412 2007. 08. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02008/025671 EN 2008. 03. 06

(73) 专利权人 荷兰联合利华有限公司

地址 荷兰鹿特丹

(72) 发明人 G · 亚当斯 K · B · 迪金森

E · 霍什德尔 N · S · 肖 姚喜梅

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 万雪松 黄可峻

(51) Int. Cl.

A61K 8/81 (2006. 01)

A61Q 5/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 03008376 A2, 2003. 01. 30, 全文.

US 2003012734 A1, 2003. 01. 16, 全文.

US 6486213 B1, 2002. 11. 26, 全文.

审查员 严华

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

包含对头发具有牢固性的聚合物的头发处理组合物

(57) 摘要

本发明提供了包含头发直接性聚合物的头发处理组合物, 该头发直接性聚合物包含聚合骨架, 该骨架带有:(a) 至少一个由共价连接到聚合骨架上的头发纤维靶向基团形成的侧链, 该头发纤维靶向基团是在将该组合物施用到头发上时能够在具有 0.5 至 3Kcal/mol 键能的非共价相互作用中特异性地与头发纤维的蛋白质表面相互作用的非阳离子物类;(b) 优选地, 至少一个与侧链(a) 不同并包含头发有益试剂的侧链。本发明的组合物使有益试剂以更有效和靶向的方式沉积和输递到头发上。

1. 包含对头发具有牢固性的聚合物的头发处理组合物,该对头发具有牢固性的聚合物包含聚合骨架,该骨架带有:

(a) 至少一个由共价连接到聚合骨架上的头发纤维靶向基团形成的侧链,该头发纤维靶向基团是在将该组合物施用到头发上时能够在具有 0.5 至 3Kcal/mol 键能的非共价相互作用中特异性地与头发纤维的蛋白质表面相互作用的非阳离子物类;

其中该对头发具有牢固性的聚合物是聚(丙烯酸羟乙酯)或聚(甲基丙烯酸羟乙酯)与 3,4-二羟基苯甲酸的偏酯,用 3,4-羟基苯甲酸实现的酯化度为 1 至 50 摩尔%,并且该聚合物的分子量为 1,000 至 1,000,000。

2. 处理人头发的方法,包括施用根据权利要求 1 的头发处理组合物。

3. 包含化妆品可用载体材料和对头发具有牢固性的聚合物的头发处理组合物,其中该对头发具有牢固性的聚合物是聚(丙烯酸羟乙酯)或聚(甲基丙烯酸羟乙酯)与 3,4-二羟基苯甲酸的偏酯,用 3,4-羟基苯甲酸实现的酯化度为 1 至 50 摩尔%,并且该聚合物的分子量为 1,000 至 1,000,000。

4. 根据权利要求 3 的头发处理组合物,在聚合骨架与儿茶酚基团之间包含挠性间隔基。

5. 根据权利要求 4 的头发处理组合物,其中用 3,4-二羟基苯甲酸实现的酯化度为 5 至 35 摩尔%。

6. 根据权利要求 4 或 5 的头发处理组合物,其中对头发具有牢固性的聚合物的分子量为 1,000 至 500,000。

7. 根据权利要求 3 或 4 的头发处理组合物,其中对头发具有牢固性的聚合物是聚(丙烯酸羟乙酯)与 3,4-二羟基苯甲酸的偏酯。

8. 根据权利要求 3 至 5 任一项的头发处理组合物,包含香料或芳香剂。

包含对头发具有牢固性的聚合物的头发处理组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及包含对头发具有牢固性的聚合物的头发处理组合物。

[0002] 该组合物特别适合施用到头发上以将头发有益试剂 (hair benefitagents) 输送到头发纤维中。

[0003] 背景和现有技术

[0004] 头发处理领域中的具体问题在于如何从“用后洗去”产品,如香波和护发素向头发输送有益试剂,该问题简单地在于,冲洗水可能洗掉相当大比例的有益试剂。

[0005] 有益试剂包括调理剂、香料、着色剂、触感改进剂、光亮剂 (lustrants)、防晒剂、营养素、保湿剂、造型剂和医疗剂 (如杀菌剂、去头屑剂和止痒剂) 之类。

[0006] 常使用两种方法增强有益试剂沉积到头发上。

[0007] 一种方法是在香波或护发素基料中使用载有有益试剂的大油滴。该方法依赖于头发与该油滴之间的物理接触然后将油滴在头发表面上铺开。但是,由于油的大量铺展及其被头发吸收,这造成头发感觉油腻或厚重,且看起来暗沉无活力。

[0008] 另一方法是使用沉积聚合物,其通常是阳离子沉积聚合物。这类体系仅依赖于电荷相反的物类之间的静电吸引力。这实际上意味着,其它不可溶材料可能不加选择地沉积到头发上。这会造成头发暗沉、光泽损失、以及对一些用户而言造成厚重感。

[0009] 需要以更有效和靶向的方式将有益试剂沉积和输送到头发上的头发处理组合物。

[0010] 本发明人已经发现,可以使用能够特异性地与头发纤维的蛋白质表面相互作用的某些对头发具有牢固性的聚合物解决该问题。

[0011] 发明概述

[0012] 在本发明的第一方面中,提供了包含对头发具有牢固性的聚合物的头发处理组合物,该对头发具有牢固性的聚合物包含聚合骨架,该骨架带有:

[0013] (a) 至少一个由共价连接到聚合骨架上的头发纤维靶向基团形成的侧链,该头发纤维靶向基团是在将该组合物施用到头发上时能够在具有 0.5 至 3Kcal/mol 键能的非共价相互作用中特异性地与头发纤维的蛋白质表面相互作用的非阳离子物类;

[0014] (b) 优选地,至少一个与侧链 (a) 不同并包含头发有益试剂的侧链。

[0015] 本发明进一步提供了包含化妆品可用载体材料和对头发具有牢固性的聚合物的头发处理组合物,该对头发具有牢固性的聚合物包含带有至少一个含儿茶酚基团的侧链的聚合骨架,所述侧链共价连接到该聚合骨架上。

[0016] 在本发明的第二方面中,提供了处理人头发的方法,包括施用根据本发明的第一方面的头发处理组合物。

[0017] 在本发明的相关方面中,提供了处理人头发的方法,包括施用对头发具有牢固性的聚合物,该对头发具有牢固性的聚合物包含带有至少一个含儿茶酚基团的侧链的聚合骨架,所述侧链共价连接到该聚合骨架上。

[0018] 详述

[0019] 对头发具有牢固性的聚合物

[0020] 聚合骨架

[0021] 本发明的对头发具有牢固性的聚合物包含聚合骨架。

[0022] 该聚合骨架可以合适地选自均聚物和共聚物；线型、支化、超支化、树枝状和多臂星形聚合物；无规和嵌段聚合物；和交联聚合物。

[0023] 可以使用任何可聚合单体形成聚合骨架，如可通过自由基、阴离子、阳离子、配位或开环聚合法聚合的单体。

[0024] 可用于形成聚合骨架的单体包括烯键式不饱和的可聚合单体。

[0025] “可聚合”是指可通过单体之间的反应聚合形成伸长的聚合物链的单体。

[0026] “烯键式不饱和”是指含有至少一个可聚合碳-碳双键的单体（其可以是单-、二-、三-或四-取代的）。

[0027] 可以采用单一单体或两种或更多种单体的组合。在任一情况下，选择单体以符合最终聚合物的物理和化学要求。

[0028] 本文可用的单体的代表性的非限制性实例包括被保护或未被保护的丙烯酸和甲基丙烯酸及其盐、酯和酰胺。

[0029] 该盐可以衍生自任何常见的无毒金属、铵或取代铵抗衡离子。

[0030] 该酯可以衍生自 C_{1-40} 直链、 C_{3-40} 支链或 C_{3-40} 碳环醇，衍生自具有大约 2 至大约 8 个碳原子和大约 2 至大约 8 个羟基的多元醇（其非限制性实例包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、甘油和 1,2,6-己三醇）；衍生自氨基醇（其非限制性实例包括氨基乙醇、二甲氨基乙醇和二乙氨基乙醇及其季化衍生物）；或衍生自醇醚（其非限制性实例包括甲氧基乙醇和乙氧基乙醇）。

[0031] 该酰胺可以是未取代的、N-烷基或 N-烷基氨基单-取代的、或 N, N-二烷基或 N, N-二烷基氨基二取代的，其中烷基或烷基氨基可以衍生自 C_{1-40} 直链、 C_{3-40} 支链或 C_{3-40} 碳环部分。此外，烷基氨基可以被季化。

[0032] 其它可用的单体包括 C_{1-40} 直链、 C_{3-40} 支链或 C_{3-40} 碳环羧酸的乙烯基和烯丙基酯；乙烯基卤和烯丙基卤（例如氯乙烯、烯丙基氯）；被一个或多个乙烯基或烯丙基取代的吡啶（例如乙烯基吡啶、烯丙基吡啶）；偏二氯乙烯；和具有至少一个不饱和碳-碳双键的烃（例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、丁二烯、异戊二烯、环己二烯、乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、对甲基苯乙烯）；及其混合物。

[0033] 本文中可用的优选单体包括选自被保护和未被保护的丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸癸酯、乙基丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸乙酯、乙基丙烯酸正丁酯、乙基丙烯酸异丁酯、乙基丙烯酸叔丁酯、乙基丙烯酸 2-乙基己酯、乙基丙烯酸癸酯、丙烯酸 2,3-二羟丙酯、甲基丙烯酸 2,3-二羟丙酯、丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、单丙烯酸甘油酯、单乙基丙烯酸甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N, N-二甲基丙烯酰胺、N, N-二甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-丁基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N, N-二-正丁基丙烯酰胺、N, N-二乙基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-十八烷基丙烯酰胺、N, N-二乙基丙烯酰

胺、N- 苯基丙烯酰胺、N- 甲基甲基丙烯酰胺、N- 乙基甲基丙烯酰胺、N- 十二烷基甲基丙烯酰胺、N,N- 二甲基氨基乙基丙烯酰胺、季化 N,N- 二甲基氨基乙基丙烯酰胺、N,N- 二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺、季化 N,N- 二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺、丙烯酸 N,N- 二甲基氨基乙基酯、甲基丙烯酸 N,N- 二甲基氨基乙基酯、季化丙烯酸 N,N- 二甲基氨基乙基酯、季化甲基丙烯酸 N,N- 二甲基氨基乙基酯、丙烯酸 2- 羟乙酯、甲基丙烯酸 2- 羟乙酯、乙基丙烯酸 2- 羟乙酯、丙烯酸甘油酯、丙烯酸 2- 甲氧基乙基酯、甲基丙烯酸 2- 甲氧基乙基酯、乙基丙烯酸 2- 甲氧基乙基酯、丙烯酸 2- 乙氧基乙基酯、甲基丙烯酸 2- 乙氧基乙基酯、乙基丙烯酸 2- 乙氧基乙基酯、马来酸、马来酸酐及其半酯、富马酸、衣康酸、衣康酸酐及其半酯、巴豆酸、当归酸、二烯丙基二甲基氯化铵、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、甲基乙烯基醚、甲基乙烯基酮、马来酰亚胺、乙烯基吡啶、乙烯基呋喃、苯乙烯磺酸酯、烯丙基醇、柠檬酸烯丙酯、酒石酸烯丙酯、乙酸乙烯酯、乙烯基醇、乙烯基己内酰胺及其混合物的那些。

[0034] 特别优选的单体是由丙烯酸或甲基丙烯酸与二元醇 (glycol) (特别是乙二醇) 生成的单酯, 尤其是其丙烯酸单酯 (即丙烯酸 2- 羟乙酯)。这类单体容易加上至少一个由头发纤维靶向基团形成的侧链。特别地, 它们可用于制造包含带有至少一个含儿茶酚基团的侧链的聚合骨架的对头发具有牢固性的聚合物, 所述侧链共价连接到该聚合骨架上。

[0035] 可用于形成聚合骨架的单体还包括可聚合的有机硅氧烷单体。

[0036] 相应地, 该聚合骨架可以合适地包括式 $-\text{SiR}_2-\text{O}-$ 的单体单元链, 其中各个 R 基团独立地选自一价、任选取代的直链或支链 C_{1-18} 烃基团。

[0037] 一价未取代基团的实例是烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基和叔戊基; 烷氧基, 如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、新戊氧基和叔戊氧基; 己基, 如正己基; 链烯基, 如乙烯基、烯丙基、5- 己烯基、4- 乙烯基环己基和 3- 降冰片烯基; 环烷基, 如环戊基、环己基、4- 乙基环己基和环庚基; 降冰片基 (norbornyl) 和甲基环己基; 芳基, 如苯基、联苯基、萘基、蒽基和菲基; 烷芳基, 如邻、间和对 - 甲苯基、二甲苯基和乙基苯基; 和芳烷基, 如苄基、苯乙烯基和苯乙基。

[0038] 一价取代基团的实例是卤代烃基团, 如氯甲基、3- 氯丙基、3- 溴丙基、3,3,3- 三氟丙基和 5,5,5,4,4,3,3- 七氟戊基和氯苯基、二氯苯基和三氟甲苯基; 巯基烷基, 如 2- 巯基乙基和 3- 巯基丙基; 氰基烷基, 如 2- 氰基乙基和 3- 氰基丙基; 氨基烷基, 如 3- 氨基丙基、N-(2- 氨基乙基)-3- 氨基丙基和 N-(2- 氨基乙基)-3- 氨基-(2- 甲基) 丙基; 氨基芳基, 如氨基苯基; 酰氧基烷基, 如 3- 丙烯酰氧基丙基和 3- 甲基丙烯酰氧基丙基; 和羟烷基, 如羟丙基。

[0039] 优选的一价基团独立地选自未取代或取代的 C_1 至 C_6 烷基或苯基, 特别是甲基、乙基、丙基或苯基。

[0040] 可以使用任何上述单体的混合物形成聚合骨架。

[0041] 聚合骨架也可以由天然生成的聚合材料, 如蛋白质、多糖、纤维素和改性纤维素、淀粉和改性淀粉、黄原胶和瓜尔胶形成或衍生。

[0042] 侧链 (a)

[0043] 本发明的对头发具有牢固性的聚合物包含至少一个由共价连接到聚合骨架上的头发纤维靶向基团形成的侧链 (a)。

[0044] 头发纤维靶向基团是在将该组合物施用到头发上时能够在具有 0.5 至 3Kcal/mol

键能的非共价相互作用中特异性地与头发纤维的蛋白质表面相互作用的非阳离子物类。

[0045] 合适的非共价相互作用的实例包括范德瓦尔斯、 π -堆积 (π -stacking) 和氢键合相互作用。

[0046] 该头发纤维靶向基团是在将该组合物施用到头发上时能够在具有 1 至 3Kcal/mol 键能的氢键合相互作用中特异性地与头发纤维的蛋白质表面相互作用的基团。

[0047] 合适的头发纤维靶向基团包括游离氨基和游离酚式羟基。

[0048] 可连接到聚合骨架上以引入游离氨基的示例性材料包括烷基胺 (例如 1,3-二氨基丙烷、1,6-己二胺、乙二胺、二亚乙基三胺)、不饱和烃胺 (例如烯丙基胺)、羟胺 (例如乙醇胺、羟胺)、脒 (例如三聚氰胺)、亚胺 (例如聚乙烯亚胺)、氨基酸 (例如色氨酸)、聚胺、聚酰胺、生物碱及其混合物。

[0049] 优选实例是氨基酸色氨酸。这可以提供与头发纤维的蛋白质表面的优异键合强度。

[0050] 可连接到聚合骨架上以引入游离酚式羟基的示例性材料包括多巴胺 (即 3,4-二羟基苯基乙基胺盐酸盐)、酪胺 (4-羟基苯基乙基胺盐酸盐)、DOPA (3,4-二羟基苯基-L-丙氨酸)、2-氨基酚、3-氨基酚、4-氨基酚、咖啡酸、儿茶酚、4-甲基儿茶酚、4-羟基肉桂酸、4-羟基-3-甲氧基肉桂酸、4-羟基-3,5-二甲氧基-肉桂酸、鞣酸、类黄酮、木质素和聚 (4-乙烯基酚)。

[0051] 优选实例是在芳环中在相对于彼此的邻位中包括两个酚式羟基的酚类基团 (即儿茶酚基团)。特别优选的实例是在芳环上的 3,4-位置中包括两个酚式羟基的酚类基团。这可以提供与头发纤维的蛋白质表面的优异键合强度。

[0052] 可以使用任何上述材料的混合物将头发纤维靶向基团引入聚合骨架。

[0053] 为了优化头发纤维靶向基团与头发纤维的蛋白质表面之间的相互作用,在聚合骨架与头发纤维靶向基团之间引入挠性间隔基在某些情况下可能是有利的。这是因为如果头发纤维靶向基团与聚合物骨架太靠近,位阻可能抑制头发纤维靶向基团与头发纤维的蛋白质表面之间的相互作用。

[0054] 合适的挠性间隔基可以选自下列二价有机基团:

[0055] $-R^1-C(O)-O-$;

[0056] $-R^1-O-C(O)-O-$;

[0057] $-R^1-C(O)-N(R^2)-$;

[0058] $-R^1-O-C(O)-N(R^2)-$, 或

[0059] $-R^1-N(R^2)-C(O)-N(R^3)-$;

[0060] 其中 R^1 是二价的、任选取代的、直链或支链 C_1-C_{18} 烃基, 且

[0061] R^2 和 R^3 独立地选自一价的、任选取代的、直链或支链 C_1-C_{18} 烃基。

[0062] 一价未取代基团的实例是烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基和叔戊基; 烷氧基, 如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、新戊氧基和叔戊氧基; 己基, 如正己基; 链烯基, 如乙烯基、烯丙基、5-己烯基、4-乙烯基环己基和 3-降冰片烯基; 环烷基, 如环戊基、环己基、4-乙基环己基和环庚基; 降冰片基和甲基环己基; 芳基, 如苯基、联苯基、萘基、蒽基和菲基; 烷芳基, 如邻、间和对-甲苯基、二甲苯基和乙基苯基; 和芳烷基, 如苄基、苯乙

烯基和苯乙基。

[0063] 一价取代基团的实例是卤代烃基团,如氯甲基、3-氯丙基、3-溴丙基、3,3,3-三氟丙基和 5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基和氯苯基、二氯苯基和三氟甲苯基;巯基烷基,如 2-巯基乙基和 3-巯基丙基;氰基烷基,如 2-氰基乙基和 3-氰基丙基;氨基烷基,如 3-氨基丙基、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基和 N-(2-氨基乙基)-3-氨基-(2-甲基)丙基;氨基芳基,如氨基苯基;酰氧基烷基,如 3-丙烯酰氧基丙基和 3-甲基丙烯酰氧基丙基;和羟烷基,如羟丙基。

[0064] 优选一价基团独立地选自未取代或取代的 C_1 至 C_6 烷基或苯基,特别是甲基、乙基、丙基或苯基。

[0065] 二价烃基的实例是直链或支链饱和亚烷基,如亚甲基和亚乙基,以及亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、环亚己基和亚十八烷基;烷氧基亚烷基,如甲氧基亚乙基和乙氧基亚乙基;不饱和亚烷基或亚芳基,如亚己烯基和亚苯基;烷亚芳基,如甲基亚苯基和乙基亚苯基,和烷氧基亚芳基,如甲氧基亚苯基和乙氧基亚苯基。二价烃基 R^1 可以被二价基团插入,在两侧均键合到碳原子上,如 $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O(O)C-$ 、 $-CONR^4-$ 、 $-NR^4C(O)-$ 和 $-C(O)-$,其中 R^4 是氢或如上所述的一价的、任选取代的直链或支链 C_{1-18} 烃基。

[0066] 优选的二价基团是亚烷基,优选通过酯官能共价连接到聚合物骨架和头发纤维靶向基团上。

[0067] 优选的对头发具有牢固性的聚合物包含在聚合骨架与头发纤维靶向基团之间的挠性间隔基,和作为儿茶酚基团的头发纤维靶向基团。特别优选地,儿茶酚基团的邻羟基在相对于儿茶酚基团与挠性间隔基的连接点的 3,4-位置。

[0068] 特别优选的对头发具有牢固性的聚合物是聚(丙烯酸羟乙酯)和聚(甲基丙烯酸羟乙酯)与 3,4-二羟基苯甲酸的偏酯。尤其优选的对头发具有牢固性的聚合物是聚(丙烯酸羟乙酯)与 3,4-羟基苯甲酸的偏酯。在这类丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟乙酯聚合物中,用 3,4-羟基苯甲酸实现的酯化度优选为 1 至 50,更优选 5 至 35,最优选 10 至 20 摩尔%。这类聚合物的分子量优选为 1,000 至 1,000,000,更优选 1,000 至 500,000,最优选 10,000 至 100,000。

[0069] 侧链 (b)

[0070] 在一些实施方案中,对头发具有牢固性的聚合物优选包括至少一个与侧链 (a) 不同并包含头发有益试剂的侧链。

[0071] 典型头发有益试剂的实例包括头发调理剂(如润湿剂、柔顺剂和角质层润滑剂)、染发剂、抗微生物化合物、UV-吸收化合物、荧光剂、头发增强剂(如纤维修护剂或纤维重建剂)、抗氧化剂、香料及其混合物。

[0072] 也可以在聚合骨架与连接到聚合骨架上以引入头发有益试剂的材料之间引入如上所述的挠性间隔基。

[0073] 制造

[0074] 该对头发具有牢固性的聚合物可以使用本领域技术人员已知的聚合技术制造。

[0075] 在一种合适的技术中,预形成的聚合物骨架可以通过引入反应性基团来化学改性,由此能够将骨架连接到如上所述的侧链 (a) 和任选 (b) 上。技术人员可以根据改性的化学性质选择反应性基团。反应性基团的实例是烯丙基、 α -烯烃、酸、酸酐、胺和异氰酸根。

[0076] 或者,该对头发具有牢固性的聚合物可以通过可聚合单体“结构单元”(其中至少一些包含如上所述的侧链(a)和任选(b)的基团)的直接反应构造。

[0077] W003/008376 描述了 DOPA 部分共轭连接到聚合体系,如聚(乙二醇)或聚(烯化氧)上的途径。

[0078] Yang 等人,Macromol. Rapid Commun. 19,241-246(1998) 描述了使用自由基聚合技术通过芳族乙烯基单体的聚合合成含 3,4-二羟基苯乙烯的聚合物。

[0079] 组合物

[0080] 本发明的头发处理组合物中对头发具有牢固性的聚合物的总量通常为 0.1 至 5%,优选 0.15 至 3%,更优选 0.2 至 2%的对头发具有牢固性的聚合物总重量,基于该组合物总重量。

[0081] 本发明的头发处理组合物可以合适地呈现香波、护发素、喷雾剂、摩丝、油、造型产品,包括留在头发上的产品、染发产品或洗液形式。

[0082] 本发明的组合物优选配制成用于处理头发并随后洗掉的产品。

[0083] 本发明的所有组合物中存在的组分是化妆品可用的载体材料,如水,其含量通常为组合物的 50 至 90 重量%。

[0084] 香料或芳香剂是在本发明的所有组合物中优选存在的组分,其含量通常为该组合物的 0.1 至 5 重量%。

[0085] 香波组合物

[0086] 本发明的特别优选的头发处理组合物是香波组合物。

[0087] 这种香波组合物包含一种或更多种化妆品可用的并适合局部施用到头发上的清洁表面活性剂。可以存在乳化剂形式的其它表面活性剂。

[0088] 合适的清洁表面活性剂选自阴离子型、两性和两性离子表面活性剂,及其混合物。

[0089] 阴离子型清洁表面活性剂

[0090] 本发明的香波组合物通常包含一种或更多种化妆品可用的并适合局部施用到头发上的阴离子型清洁表面活性剂。

[0091] 合适的阴离子型清洁表面活性剂的实例是烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基羧酸盐、烷基二羧酸盐、烷基磺基丁二酸盐、N-烷基肌氨酸盐、烷基磷酸盐、烷基醚磷酸盐、烷基醚羧酸盐、烷基酯羧酸盐和 α -烯基磺酸盐,尤其是其钠、镁、铵和单-、二-和三乙醇胺盐。烷基和酰基通常含有 8 至 18 个碳原子并可以是不饱和的。烷基醚硫酸盐、烷基醚磷酸盐和烷基醚羧酸盐可以每分子含有 1 至 10 个环氧乙烷或环氧丙烷单元。

[0092] 用在本发明的香波组合物中的典型的阴离子型清洁表面活性剂包括油烯基磺基丁二酸钠、十二烷基磺基丁二酸铵、十二烷基硫酸铵、椰油基羧基磺酸钠、十二烷基羧基磺酸钠和 N-十二烷基肌氨酸钠。最优选的阴离子型表面活性剂是十二烷基硫酸钠、十二烷基醚硫酸钠 (n)EO, (其中 n 为 1 至 3)、十二烷基硫酸铵和十二烷基醚硫酸铵 (n)EO, (其中 n 为 1 至 3)。

[0093] 本发明的香波组合物中阴离子型清洁表面活性剂的总重量通常为该组合物的 5 至 30,优选 6 至 20,更优选 8 至 16 重量%。

[0094] 助表面活性剂

[0095] 该香波组合物可以任选包括助表面活性剂,优选两性或两性离子表面活性剂,其含量可以为该组合物的 0 至大约 8,优选 1 至 4 重量%。

[0096] 两性和两性离子表面活性剂的实例包括,烷基甜菜碱、烷基酰氨基丙基甜菜碱、烷基磺基甜菜碱 (sultaines)、烷基甘氨酸盐、烷基羧基甘氨酸盐、烷基两性丙酸盐 (alkyl amphopropionates)、烷基两性甘氨酸盐 (alkylamphoglycinates)、烷基酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱、酰基牛磺酸盐和酰基谷氨酸盐,其中烷基和酰基具有 8 至 19 个碳原子。在本发明的香波中所用的典型的两性和两性离子表面活性剂包括十二烷基胺氧化物、椰油二甲基磺基丙基甜菜碱,和优选十二烷基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱和椰油两性丙酸钠。

[0097] 另一优选的助表面活性剂是非离子型表面活性剂,其含量可以为该组合物重量的 0 至 8,优选 2 至 5 重量%。

[0098] 例如,可包含在本发明的香波组合物中的代表性的非离子型表面活性剂包括脂族 (C_8-C_{18}) 伯或仲直链或支链醇或酚与烯化氧,通常环氧乙烷的缩合产物,并通常具有 6 至 30 个环氧乙烷基团。

[0099] 可包含在本发明的香波组合物中的其它非离子型表面活性剂是烷基聚糖苷 (APG)。通常,APG 是包含连接到一个或多个糖基嵌段上的烷基 (任选经由桥连基连接) 的材料。优选的 APG 由下式指定:

[0100] $RO-(G)_n$

[0101] 其中 R 是支链或直链 C_5 至 C_{20} 烷基或链烯基, G 是糖基,且 n 是 1 至 10。

[0102] 可包含在本发明的香波组合物中的其它糖衍生的非离子型表面活性剂包括 $C_{10}-C_{18}N-$ 烷基 (C_1-C_6) 多羟基脂肪酸酰胺,如 WO 9206154 和 US 5194639 中所述的 $C_{12}-C_{18}N-$ 甲基葡萄糖酰胺,和 $N-$ 烷氧基多羟基脂肪酸酰胺,如 $C_{10}-C_{18}N-(3-甲氧基丙基)$ 葡萄糖酰胺。

[0103] 该香波组合物也可以任选包括以该组合物的 0.01 至 10,更优选 0.05 至 5,最优选 0.05 至 2 重量%的量包含的一种或更多种阳离子型助表面活性剂。下面联系护发素组合物描述可用的阳离子型表面活性剂。

[0104] 本发明的香波组合物中表面活性剂 (包括任何助表面活性剂和 / 或任何乳化剂) 的总重量通常为该组合物的 5 至 50,优选 5 至 30,更优选 10 至 25 重量%。

[0105] 阳离子聚合物

[0106] 该香波组合物可以任选包括阳离子聚合物。适用在本发明的香波组合物中的阳离子聚合物与上述那些相同。

[0107] 该阳离子聚合物通常以该组合物的 0.01 至 5,优选 0.05 至 1,更优选 0.08 至 0.5 重量%的含量存在于本发明的组合物中。

[0108] 护发素组合物

[0109] 本发明的头发处理组合物的另一优选形式是用于处理头发 (通常在洗发后) 并随后洗掉的护发素。

[0110] 调理表面活性剂

[0111] 护发素组合物通常包含一种或更多种化妆品可用的并适合局部施用到头发上的调理表面活性剂。

[0112] 合适的调理表面活性剂选自单独或混合使用的阳离子型表面活性剂。

[0113] 本发明的组合物中可用的阳离子型表面活性剂含有溶解在本发明的水性组合物中时带正电荷的氨基或季铵亲水部分。

[0114] 合适的阳离子型表面活性剂的实例是符合下列通式的那些：

[0115] $[N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)]^+(X)^-$

[0116] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自 (a) 具有 1 至 22 个碳原子的脂族基团, 或 (b) 具有最多 22 个碳原子的芳族基团、烷氧基、聚氧化烯、烷基酰氨基、羟烷基、芳基或烷基芳基；且 X 是成盐的阴离子, 例如选自卤素 (例如氯离子、溴离子)、乙酸根、柠檬酸根、乳酸根、羟乙酸根、磷酸根、硝酸根、硫酸根和烷基硫酸根的那些。

[0117] 脂族基团除了碳和氢原子外还可以含有醚键, 和氨基等其它基团。较长链的脂族基团, 例如具有大约 12 个碳或更高的那些可以是饱和或不饱和的。

[0118] 用于本发明的护发素组合物的最优选的阳离子型表面活性剂是单烷基季铵化合物, 其中烷基链长为 C16 至 C22。

[0119] 合适的阳离子型表面活性剂的实例包括季铵化合物, 特别是三甲基季铵化合物。

[0120] 优选的季铵化合物包括十六烷基三甲基氯化铵、山嵛基三甲基氯化铵 (BTAC)、十六烷基氯化吡啶鎓、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、辛基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、辛基二甲基苄基氯化铵、癸基二甲基苄基氯化铵、硬脂基二甲基苄基氯化铵、二 (十二烷基) 二甲基氯化铵、二 (十八烷基) 二甲基氯化铵、牛油三甲基氯化铵、椰油三甲基氯化铵、PEG-2 油烯基氯化铵和这些的盐, 其中氯离子被卤素 (例如溴离子)、乙酸根、柠檬酸根、乳酸根、羟乙酸根、磷酸根、硝酸根、硫酸根或烷基硫酸根替代。其它合适的阳离子型表面活性剂包括 CTFA 名称为 Quaternium-5、Quaternium-31 和 Quaternium-18 的那些材料。任何上述材料的混合物也适用。用在本发明的护发素中的特别有用的季铵阳离子型表面活性剂是十六烷基三甲基氯化铵, 例如作为来自 Hoechst Celanese 的 GENAMIN CTAC 和 Akzo Nobel 供应的 Arquad 16/29 购得, 和山嵛基三甲基氯化铵 (BTAC), 如 Clariant 供应的 Genamin KDM-P。这些可以与可用作带电有机分子的任何季铵化合物相同, 但补充它们并与它们分开使用。

[0121] 其它合适的阳离子体系是与酸结合使用以提供阳离子型物类的伯、仲和叔脂肪胺。这些与可用作带电有机分子的任何这类胺和酸相同, 但补充它们并与它们分开使用。这类胺的烷基优选具有 12 至 22 个碳原子, 并且可以是取代或未取代的。

[0122] 特别有用的是酰氨基取代的叔脂肪胺, 特别是具有一个 C_{12} - C_{22} 烷基或链烯基链的叔胺。此处使用的这类胺包括: 十八烷酰氨基丙基二甲基胺、十八烷酰氨基丙基二乙基胺、十八烷酰氨基乙基二乙基胺、十八烷酰氨基乙基二甲基胺、十六烷酰氨基丙基二甲基胺、十六烷酰氨基丙基二乙基胺、十六烷酰氨基乙基二乙基胺、十六烷酰氨基乙基二甲基胺、二十二烷酰氨基丙基二甲基胺、二十二烷酰氨基丙基二乙基胺、二十二烷酰氨基乙基二乙基胺、二十二烷酰氨基乙基二甲基胺、二十烷酰氨基丙基二甲基胺、二十烷酰氨基丙基二乙基胺、二十烷酰氨基乙基二乙基胺、二十烷酰氨基乙基二甲基胺、二乙氨基乙基硬脂酰胺。

[0123] 同样有用的是二甲基十八烷胺、二甲基大豆胺 (soyamine)、大豆胺、十四烷胺、十三烷胺、乙基十八烷胺、N-牛油丙烷二胺、乙氧基化 (用 5 摩尔环氧乙烷) 十八烷胺、二羟基乙基十八烷胺, 以及二十烷基二十二烷胺。

[0124] 如上所述, 这些胺通常与酸结合使用以提供阳离子物类。在此有用的优选的酸包

括 L- 谷氨酸、乳酸、盐酸、苹果酸、琥珀酸、乙酸、富马酸、酒石酸、柠檬酸、L- 谷氨酸盐酸盐，及其混合物；更优选为 L- 谷氨酸、乳酸、柠檬酸。在 1981 年 6 月 23 日授予 Nachtigal 等人的美国专利 4, 275, 055 中公开了本发明中可用的阳离子胺表面活性剂。

[0125] 可质子化的胺与来自酸的 H⁺ 的摩尔比优选为大约 1 : 0.3 至 1 : 1.2, 更优选大约 1 : 0.5 至大约 1 : 1.1。

[0126] 在本发明的护发素中, 阳离子型表面活性剂的含量优选为总组合物的 0.01 至 10, 更优选 0.05 至 5, 最优选 0.1 至 2 重量%。

[0127] 脂肪材料

[0128] 本发明护发素组合物优选另外包含脂肪材料。脂肪材料和阳离子型表面活性剂在调理组合物中的联用被认为尤其有利, 因为这形成阳离子型表面活性剂分散于其中的结构化薄层或液晶相。

[0129] “脂肪材料”是指脂肪醇、烷氧基化脂肪醇、脂肪酸或其混合物。

[0130] 脂肪材料的烷基链优选全部饱和。

[0131] 代表性的脂肪材料包含 8 至 22 个碳原子, 更优选 16 至 22 个碳原子。合适的脂肪醇的实例包括十六醇、十八醇及其混合物。这些材料的使用的有利之处还在于, 它们有助于本发明的组合物的总体调理性质。

[0132] 可以使用烷基链中具有大约 12 至大约 18 个碳原子的烷氧基化(如乙氧基化或丙氧基化)脂肪醇代替脂肪醇本身, 或与其一起使用。合适的实例包括: 乙二醇十六烷基醚, 聚氧乙烯(2)十八烷基醚, 聚氧乙烯(4)十六烷基醚, 及其混合物。

[0133] 本发明的护发素中脂肪材料的含量合适地为总组合物的 0.01 至 15, 优选 0.1 至 10, 更优选 0.1 至 5 重量%。阳离子型表面活性剂与脂肪醇的重量比合适地为 10 : 1 至 1 : 10, 优选 4 : 1 至 1 : 8, 最好为 1 : 1 至 1 : 7, 例如 1 : 3。

[0134] 其它组分

[0135] 在优选实施方案中, 该头发处理组合物, 尤其是如果其是香波组合物, 进一步包含总组合物的 0.1 至 5 重量%的混悬剂。合适的混悬剂选自聚丙烯酸、丙烯酸的交联聚合物、丙烯酸与疏水性单体的共聚物、含羧酸的单体与丙烯酸酯的共聚物、丙烯酸与丙烯酸酯的交联共聚物、杂多糖胶以及结晶长链酰基衍生物。长链酰基衍生物可理想地选自乙二醇硬脂酸酯、具有 16 至 22 个碳原子的脂肪酸的链烷醇酰胺, 及其混合物。乙二醇双硬脂酸酯和聚乙二醇 3 双硬脂酸酯是优选的长链酰基衍生物。聚丙烯酸可作为 Carbopol 420、Carbopol 488 或 Carbopol 493 购得。也可使用丙烯酸与多官能剂交联的聚合物; 它们可作为 Carbopol 910、Carbopol 934、Carbopol 941 和 Carbopol 980 购得。含羧酸的单体与丙烯酸酯的合适的共聚物的实例为 Carbopol 11342。所有 Carbopol(商标)材料可获自 Goodrich。

[0136] 丙烯酸与丙烯酸酯的合适的交联聚合物是 Pemulen TR1 或 Pemulen TR2。合适的杂多糖胶是黄原胶, 例如可作为 Kelzan mu 获得。

[0137] 一般组成

[0138] 本发明的组合物可以含有任何其它常用在头发处理制剂中的成分, 包括其它聚硅氧烷或非聚硅氧烷头发调理油。这些其它成分可以包括粘度改性剂、防腐剂、着色剂、多元醇如甘油和聚丙二醇、螯合剂如 EDTA、抗氧化剂、芳香剂、抗微生物剂和防晒剂。这些成分

各自以有效发挥其功能的量存在。通常,这些任选成分各自的含量为总组合物的最多 5 重量%。

[0139] 实施例

[0140] 二羟基苯异构体在人头发上的吸收和牢固性

[0141] 已经进行实验以研究二羟基苯的三种异构体在人头发上的吸收和牢固性。实验方法如下:

[0142] 在玻璃柱中装入来自普通来源的已知量的头发。使用已知量的二羟基苯和作为溶剂的乙醇/水混合物准确制备二羟基苯的三种异构体的各自溶液。该实验基体中包括溶剂空白试样(不含二羟基苯)。然后将已知体积的溶液吸移到头发填充柱中并将洗脱液收集在已知重量的干净管瓶中,然后将其紧密加盖并放在一边。然后将已知体积的乙醇吸移到该柱中以漂洗头发并再将洗脱液收集在已知重量的干净管瓶中。该过程重复两次,并将收集瓶加盖和放置。

[0143] 吸收量计算:将含有来自二羟基苯初次引入程序的洗脱液的管瓶开盖并通过在氮气下蒸发来除去溶剂。测量管瓶的干重,从而计算收集在管瓶中的溶质的重量。从所有数据中减去收集在对照管瓶(用于收集来自溶剂空白试样的洗脱液的管瓶)中的溶质的重量,得出从各柱中洗脱的二羟基苯的重量。将其从初始溶液中存在的二羟基苯的已知重量中减去,从而计算在初次洗脱后留在头发上的二羟基苯的重量。这以百分比形式表示在下表中的“吸收”栏中。

[0144] 牢固性计算:将含有来自 3× 乙醇/水(50:50 混合物)漂洗的洗脱液的管瓶开盖并通过在氮气下蒸发来除去溶剂。测量管瓶的干重,从而计算收集在管瓶中的溶质的重量。从所有数据中减去收集在对照管瓶(用于收集来自溶剂空白试样的洗脱液的管瓶)中的溶质的重量,得出在漂洗过程中从各柱中洗脱的二羟基苯的重量。将其从如下得出的量中减去——初始溶液中存在的二羟基苯的已知重量扣去已知直接从柱中洗脱的量,从而计算在漂洗后留在头发上的二羟基苯的重量。这以百分比形式表示在下表中的“牢固性”栏中。

[0145] 表 1

[0146]	二羟基苯异构体	在头发上的吸收 (%)	在头发上的牢固性 (%)
	1,2 二羟基苯 (儿茶酚)	91	88
[0147]	1,3 二羟基苯 (间苯二酚)	30	17
	1,4 二羟基苯 (氢醌)	33	7

[0148] 数据清楚表明,儿茶酚比其任一异构体对人头发更具有牢固性。对于在漂洗后测得的牢固性,尤其如此。

[0149] 聚(丙烯酸 2-羟乙酯)(PHEA)的制备

[0150] 材料:

[0151] 通过用正己烷萃取 10 次(以除去二丙烯酸酯杂质),将丙烯酸 2-羟乙酯(HEA)(96%,来自 TCI)提纯。然后通过旋转蒸发除去己烷。

[0152] 将 DMF (AR 级) 在用氢氧化钙搅拌过夜后在真空中蒸馏。

[0153] 通过重结晶提纯 AIBN。

[0154] 作为链转移剂引入 3- 巯基 -1,2- 丙二醇 (MP) (来自 Aldrich) 并原样使用。

[0155] 也原样使用 1,3- 二环己基碳二亚胺 (DCC)。

[0156] 聚合:

[0157] 将 HEA (20 毫升)、AIBN (4.506 克) 和 MP (3.26 克) 在 250 毫升三颈烧瓶中溶解在无水 DMF (80 毫升) 中。在 70°C 下在氮气氛下进行聚合 8 小时。通过添加醚 (200 毫升) 使所得 PHEA 沉淀, 并通过从甲醇中重沉淀到醚中来提纯两次。

[0158] 通过 GPC (使用 Agilent1100Series GPC 系统) 测得 PHEA 的分子量为 11,800。

[0159] 带有含儿茶酚基团的侧链的 PHEA (聚合物 1) 的制备

[0160] 在 100 毫升烧瓶中, 将 PHEA (3.2 克, 如上制备) 和 3,4- 二羟基苯甲酸 (1.27 克) 溶解在 DMF (15 毫升) 中。将该溶液冷却至 0°C 并在搅拌的同时经 10 分钟逐滴加入 DCC (1.706 克) 在 DMF (5 毫升) 中的溶液。使反应混合物升温至室温, 并再搅拌 48 小时。此后, 过滤溶液以除去二环己基脲副产物并将所得清澈溶液倒在 200 毫升醚中以沉淀粗产物。将该粗产物通过从甲醇重沉淀到醚中来提纯两次。通过 ^1H NMR (使用 Bruker 400 仪器) 测得纯化的产物 (聚合物 1) 具有 14 摩尔% 的儿茶酚取代程度。

[0161] PHEA 和聚合物 1 在人头发上的牢固性

[0162] 测量 PHEA 和聚合物 1 (均如上制备) 在人头发上的牢固性。将聚合物样品各自溶解在水中以产生 1% w/w 浓度的溶液。将 1 毫升各溶液计量通过含有大约 0.35 克头发的柱。试验方法与如上所述用于测量二羟基苯异构体的牢固性的方法基本相同, 并以相同方式计算聚合物样品的牢固性。

[0163] 据发现, 该 PHEA 样品具有 4.1% 的牢固性, 而聚合物 1 具有 15.1% 的牢固性。这种结果清楚表明, 聚合物 1 与缺乏儿茶酚取代的对照聚合物相比, 对人头发更具有牢固性。

[0164] 配制例

[0165] 表 2 中所示的香波组合物可以通过本领域已知的方法制备。组合物 1 是清洁香波, 组合物 2 是清洁调理香波。百分比按重量计。

[0166] 表 2: 香波组合物

[0167]

	组合物 1	组合物 2
月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠	12%	12%
椰油酰氨基丙基甜菜碱	1.5%	1.5%
Jaguar C13S(瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵)	-	0.2%
芳香剂	0.5%	0.5%
聚二甲基硅氧烷	-	2%
Carbopol 980 (卡波姆)	-	0.4%
Timiron MP-1001 (云母)	-	0.2%
氯化钠	1.5%	0.75%
SoftCat SKMH (Polyquaternium-67)	0.2%	-
DMDM 乙内酰脲	0.2%	0.2%
聚合物 1	0.25%	0.25%
水 (Aqua)	配至 100%	配至 100%

[0168] 表 3 中所示的头发调理组合物可以通过本领域已知的方法制备。组合物 3 是护发素,组合物 4 是留在头发上的产品。百分比按重量计。

[0169] 表 3 :调理组合物

[0170]

	组合物 3	组合物 4
十六 / 十八醇	3%	3%
十六烷基三甲基氯化铵	0.7%	0.7%
Natrosol 250HHR(羟乙基纤维素)	0.15%	-
芳香剂	0.4%	0.3%
聚二甲基硅氧烷	3%	1%
Luviquat FC550(Polyquaternium-16)	-	1.5%
Polysurf-67(十六烷基羟乙基纤维素)	-	0.02%
DMDM 乙内酰脲	0.2%	0.2%
聚合物 1	0.5%	1%
水 (Aqua)	配至 100%	配至 100%